

ポラス Si をターゲットとするレーザー アブレーション法を用いた薄膜の作成及び評価

加藤正幸* 愛場喜孝* 大久保貢** 山本暁勇** 橋本明弘**

Depositions and Characterizations on Thin Films Formed by a New Laser Ablation from Porous Si Targets

Masayuki KATO, Yoshitaka AIBA, Mitsugu OHKUBO
Akio YAMAMOTO, and Akihiro HASHIMOTO

(Received Aug. 31, 1995)

Porous Si films by electrochemical anodization in HF aqueous solution can be easily ablated by a focused N₂ laser pulse with a relatively low power density. We propose a new deposition method using the laser ablation phenomena to form the films consisted of the nanostructures such as quantum dots. It is reported that the deposited films from porous Si targets by the new laser ablation technique consist of the Si micro particles with a diameter of 500 Å. The optical properties and the structures of the deposited films are also discussed.

1. 序論

半導体電子デバイスの基板材料として種々の優れた特性を有している単結晶 Si は、光学特性の観点からは 1.1 eV のバンドギャップを持つ間接遷移型半導体であるため、発光デバイス材料としてはあまり注目されてこなかった。しかしながら、フッ酸溶液中における陽極化成法により単結晶 Si を図 1 のように多孔質化することにより、室温において高効率可視発光を

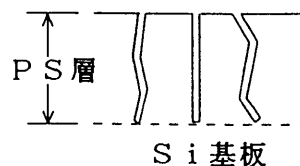


図 1

*大学院工学研究科電子工学専攻 **電子工学科

示すことが1990年にCanhamにより報告されて以来¹⁾, その発光デバイス材料としての可能性から大変注目を集め、盛んに研究されるようになった。多孔質Si (Porous-Si; ポーラスSi) のこのような室温高効率可視発光の発光機構に関しては、図2に示すように、数nm程度の粒径のSi微粒子によりポーラスSiの柱状構造が構成されていることによる量子効果の結果であるとする量子箱モデル²⁾や、図3に示すように陽極化成によりSi原子が結晶格子からランダムに抜き取られてスポンジ状になっていることが発光機構に関与しているとする量子スポンジモデル³⁾など、種々のモデルが提唱されているが、未だに定説を得るには至っていない。

いずれにしてもポーラスSiにおける高効率可視発光が、量子箱モデルや量子スポンジモデル等、数nm程度のSi微細構造からの発光であると考えられるため、微細構造を有する量子サイズの個々のSiクラスタについてその作製から特性評価まで含めた総合的な研究がポーラスSiの発光機構を解明

する上で重要であると考えられる。そこで我々は、量子サイズのSi微細構造をポーラスSiから得る方法として、可視発光するポーラスSiをターゲットとして用いた低エネルギー密度の励起光によるレーザーアブレーション法を提案し、この新しいタイプのアブレーション法により作製されたSi微細構造の光学特性を研究することがポーラスSiの発光機構を解明する上で重要であると考えた⁴⁾。我々が見出した低エネルギー密度の励起光における新しいタイプのアブレーション現象は、ターゲットとして用いたポーラスSi薄膜からスパーク音を伴いながらSi微細構造がスプレー状に飛び出し、同時にターゲットとして用いたポーラスSi薄膜が削り取られる現象である。また、このときターゲットより飛び出したSi微細構造は、ターゲットのポーラスSiとほぼ一致した発光特性を示す。すなわち、このようなレーザーアブレーション法を用いることにより、ターゲットのポーラスSiから飛び出してきた量子サイズのSi微細構造を、対向させた基板に堆積させることができ、量子サイズ効果の現れる数nm~数十nmのサイズのSi微細構造から成る新しい機能を有する堆積薄膜の作製が期待できる。この新しいレーザーアブレーション現象は従来薄膜作製に用いられてきた真空中における高密度の励起光によるレーザーアブレーション法とは異なり、単結晶Siに対してはいかなるアブレーションも起こさない程度の低エネルギー密度の励起光によりアブレーションを起こす事が大気中においてさえ可能であるため、従来法とは異なる電気的、光学的特性を持つ堆積膜の形成が可能であると考えられる。

本報告では、以上述べたような低エネルギー密度の励起光によるレーザーアブレーション法を用いて作製したポーラスSi堆積薄膜の作製プロセスおよびSi基板上への堆積薄膜の光学特性について主に述べる。



Si 基板

図2

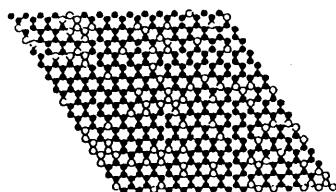


図3

2. 実験方法及び結果

2. 1 レーザーアブレーション法によるポーラスSi 堆積堆積の作製

2. 1. 1 ターゲット用ポーラスSi の作製

ターゲットとして用いたポーラスSi は比抵抗6～12 Ωcm のP型Si (111) ウェハを陽極基板とした陽極化成法⁵⁾を用いることにより作製した。Si (111) 基板はトリクロロエチレン、アセトンを用いた超音波洗浄により脂分を取り除き、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ の溶液および10% HF 水溶液により表面清浄化を行った。また、Si 基板裏面にはオーミック接触を形成するために抵抗加熱法による金の真空蒸着を行った。さらに、Si 基板表面以外に電流が流れないようにするため周りをエレクトロンワックスで覆うことにより図4に示すような陽極化成ホルダーを作製した。Si 基板の表面をエレクトロンワックスで十分に覆うのは、Si 基板表面以外に電流が流れる場合、Si 表面における化成反応が十分に起こらずポーラス化を妨げる要因となるためである。このようにして作製したホルダーを陽極、Pt 電極を陰極として、図5に示す陽極化成装置を用いて、フッ酸溶液 ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$) 中で電流密度20 mA/cm^2 、化成時間20分の条件の下、陽極化成を行った。また、陽極化成に必要な過剰正孔を十分にまた均一に供給するためにタングステンランプにより光照射を行った。

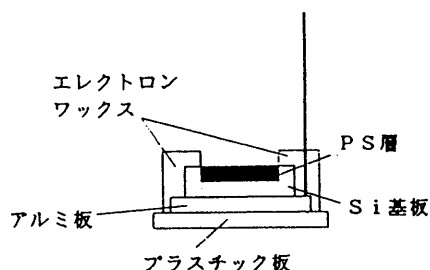


図4

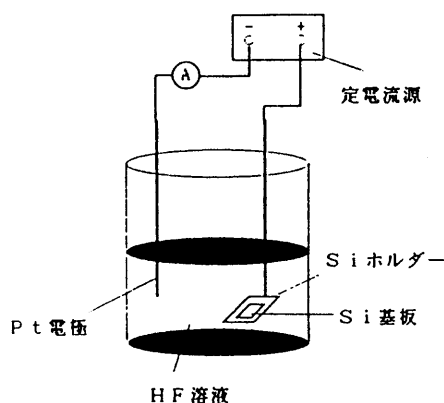


図5

2. 1. 2 レーザーアブレーション法

上に述べた陽極化成法により作製したポーラスSi をターゲットとして使い、低エネルギー密度の励起光によるレーザーアブレーション法により、ターゲットとして対向して置かれた基板上への堆積薄膜の作製を行った。レーザーアブレーションは大気中において、波長337.1 nm、ピーク波長500 KW、パルス幅5 nsec の N_2 パルスレーザーを励起光として、図6に示すようにレンズを用いてターゲット表面上に

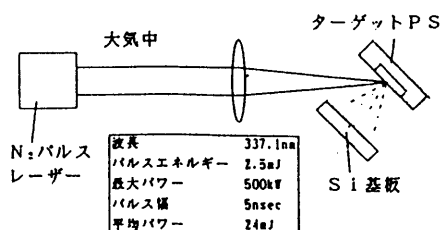


図6

集光し、ターゲットのポーラスSi から飛び出してくる粒子を対向して設置した基板上に堆積させることにより薄膜の作製を行った。なお、今回の実験に用いた基板の基板温度はすべて室温である。

また、従来のレーザーアブレーション法における励起光のエネルギー密度数 J/cm^2 に対して、以上述べたような新しいレーザーアブレーション法における励起光エネルギー密度は約 $2.5 mJ/cm^2$ 程度であった。

2.2 ポーラスSi堆積薄膜の発光特性

前項で述べた低エネルギー密度の励起光によるレーザーアブレーション法を用いて作製したポーラスSi堆積薄膜の光学特性について調べるためフォトルミネッセンス法によりPLスペクトルを測定した。その結果、堆積薄膜はターゲットに用いたポーラスSiと同様に可視光領域において高効率で発光した。そこで、ポーラスSi堆積薄膜のPLスペクトルおよび励起光照射によるPLピーク強度の発光ピーク強度の劣化特性について、ターゲットに用いたポーラスSi基板の発光特性との比較を行った。ポーラスSi堆積薄膜およびターゲットに用いたポーラスSiのPLスペクトルをそれぞれ図7に示し、又、双方のPLピーク強度の励起光照射時間に対する発光ピーク強度の劣化特性をそれぞれ図8に示す。図7より、ポーラスSi堆積薄膜のピークエネルギーはターゲットに用いたポーラスSi基板からのピークエネルギーより低エネルギー側に $120 meV$ シフトしていることが分かる。また、ルミネッセンス強度の劣化特性も、ターゲットのポーラスSi基板が励起光時間とともに強く強度劣化するのに対して堆積薄膜は安定して発光する傾向にあることが分かった。このような違いはアブレーション時に大気中におけるレーザー光照射がポーラスSiに与えた影響によるものと考えられる。そこで、大気中においてレンズを用いずに長時間、励起光を照射したポーラスSi基板のPLスペクトルの変化を調べた。その結果、図9に示すように励起光を照射し続けることにより、発光ピークエネルギーは堆積膜と同じように低エネルギー側にシフトし、また発光は減少することが分かった。この結果は、この現象は、アブレーション中にターゲットから飛び出してくる量子

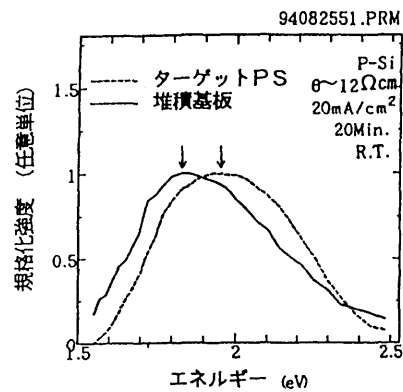


図7

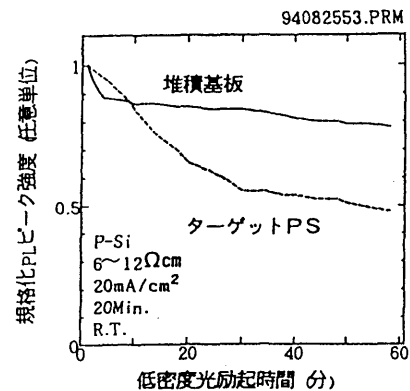


図8

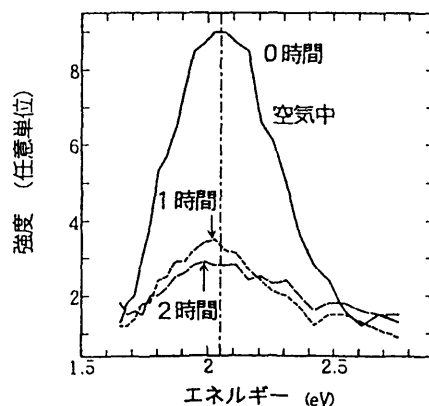


図9

サイズSi微粒子表面がレーザー光照射の影響を受けて表面に何らかの変化を起こしていることを示唆している。一方、酸素雰囲気中における急速酸化によるポーラスSi発光効率の増大と劣化特

性の改善が報告されているが、以上の結果は、アブレーション時にポーラスSiターゲットおよびSi微粒子最表面における酸化が光学特性の変化すなわち、ピークエネルギーの赤方へのシフトと強度の減少による劣化特性の安定化をもたらしていることを示唆している。

2. 3 ポーラスSiの発光特性の安定化

2. 3. 1 陽極酸化法

前節で述べたように、レーザーアブレーション法を用いて作製したポーラスSi堆積薄膜は、ターゲットに用いたポーラスSiと異なる発光特性を示すことが分かった。また、その原因はアブレーション時の表面酸化によるものであることが明らかになった。そこで、我々はさらにレーザーアブレーションによりポーラスSiの発光スペクトルがターゲット基板の発光スペクトルに対して変化せず、また同時に発光強度を減少させずに安定化する方法として、ターゲットのポーラスSi基板の陽極酸化法⁶⁾による表面急速酸化処理を用いた。図10に示したような陽極酸化装置を用いて5mol/lの塩酸水溶液中で、電流密度5mA/cm²の条件の下で陽極酸化を行った。陽極酸化による表面酸化の状態変化を知るためにターゲットのポーラスSi基板-Pt電極間の電位差の通電時間に対する変化を測定した結果を図11に示す。図11に示すように、陽極化成直後のポーラスSiをA点とし、電位差が立ち上がる点をB点として、B点よりもさらに酸化が進んだと思われる点をC点とした。このような電位差曲線は、表面酸化の進行プロセスと関係づけることができる。すなわち、B点においてSi微粒子は最表面の酸化が終了し、最表面における電子の授受プロセスにかかわって表面酸化膜を通した電子のやり取り

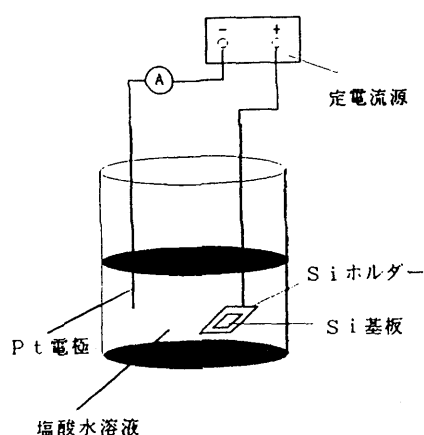


図10

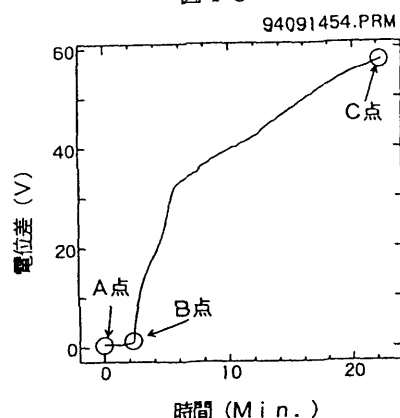


図11

による内部酸化が例えばトンネル過程等により進行するために電位差が上昇するものとして定性的に説明できる。我々は、陽極酸化を行わなかったA点のポーラスSi基板、及びB点、C点それぞれの点まで酸化を行ったポーラスSi基板をターゲットとして用いて前節と同じようにレーザーアブレーション法を用いてポーラスSi堆積薄膜の作製を行い、その発光特性を評価した。

2. 3. 2 堆積基板の発光特性

A点、B点、C点のポーラスSi基板をターゲットとして用いて作製した各堆積薄膜の発光特性についてPLスペクトル及びPLピーク強度の励起光照射時間に対する劣化特性を測定した。A点のポーラスSiをターゲットに用いて作製したポーラスSi堆積薄膜は2.2で述べたようにター

ゲットとは異なる光学特性を示した。B点におけるポーラスSiをターゲットに用いて作製したポーラスSi堆積薄膜とターゲットに用いた陽極酸化したポーラスSi基板のPLスペクトルを図12に、またPLピーク強度の劣化特性を図13に示す。図12及び図13より、B点においては堆積薄膜はターゲットに用いた陽極酸化したポーラスSi基板とほぼ一致した発光特性を示しており、陽極酸化によりターゲットとして用いたポーラスSi基板がレーザーアブレーションによる光酸化に対して安定であることが分かる。しかしながら、C点まで陽極酸化したターゲットのポーラスSi基板ではアブレーションは観測されたがすでに発光特性を示さなかった。これはC点におけるポーラスSi基板の電位差の増加が飽和する傾向から考えると内部まで十分酸化が進んだために発光を示さなかったためであると考えられる。このことは、ポーラスSiの発光機構が励起される領域と発光領域とが空間的に分離していることを示唆している。すなわち、Si微細構造の内部で励起された電子・正孔対が最表面近傍に存在する発光再結合中心を介して高効率に発光しているという描像を示唆しているものと思われる。ともあれ、以上のことから、陽極化成後にポーラスSi基板をB点まで陽極酸化することにより、レーザーアブレーション時にターゲットとの比較において光学特性の変化しないポーラスSi堆積薄膜を作製できることが分かった。

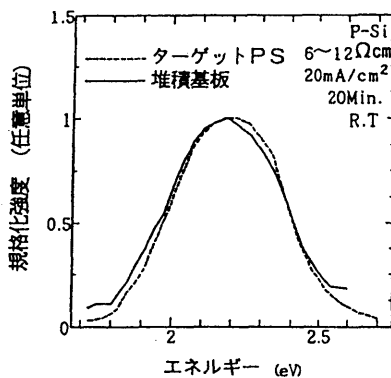


図 1 2

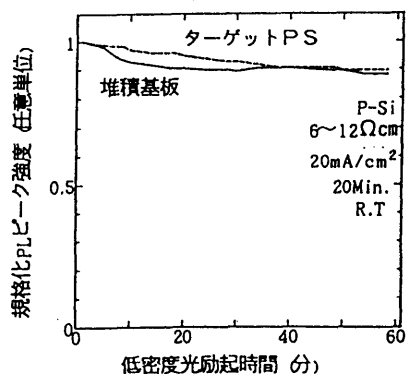


図 1 3

2. 4 堆積基板の構造的評価

次に、B点まで陽極酸化を行ったポーラスSi基板をターゲットとして用いたレーザーアブレーション法により作製した堆積薄膜の構造的評価を走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びSEMに比べて高空間分解能を期待できる原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。典型的なポーラスSi堆積薄膜のSEM写真を図14に示す。図14より、堆積薄膜は大小の微細なSiの破片から形成されていることが分かり、必ずしも連続膜とはなっていない。特に、大きさが数 μm 程度のものは均一な連続膜を得るうえで障害になるものと考えられる。そこで、それらの大きなサイズの破片は取り除く必要がある。大きなサイズの破片を取り除く方法として我々は、最も単純な方法であると考えられる水洗処理を用いた。水洗処理を行った堆積基板のSEM像を図15に示す。図15より、水洗処理を行うことによりサイズの大きなSiの破片が取り除かれ、サイズの小さな破片のみが基板上に堆積することが分かる。このようにしてアブレーションと水洗処理を繰り返すことにより得られた堆積薄膜のSEM像を図16、図17、図18に示す。それぞれは繰り返しプロセスを1サイクル、3サイクル、6サイクル行った堆積薄膜のSEM像である。

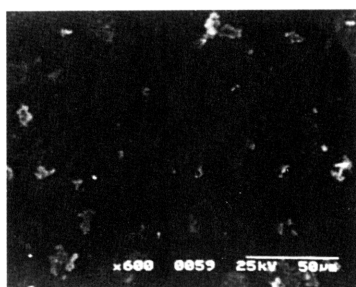


図 14



図 15

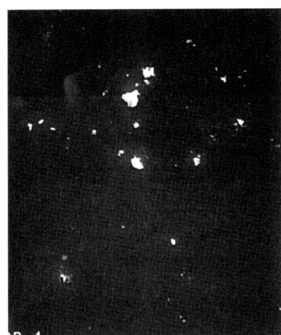


図 16

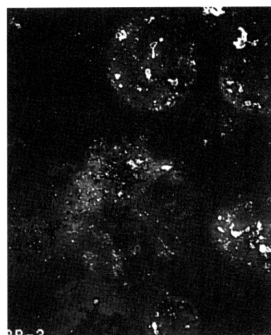


図 17

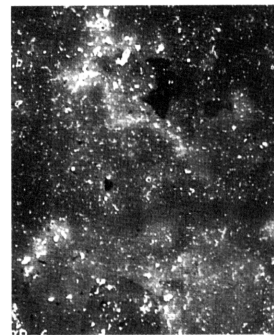


図 18

さらに堆積密度が十分に高く連続膜に近づいていると思われる図 17 の白濁しているエッジ部分を高倍率 A FM 像を図 19 に示す。図 19 より、この部分では後述するように約 50 nm のサイズの微粒子の堆積し連続膜になっていることが分かる。そこで、SEM 写真において、同様に白濁している部分の面積を測定することにより堆積膜の表面被覆率を調べた。レーザーアブレーション法により粒子を堆積させた後、水洗処理を行うプロセスのサイクル回数に対する表面被覆率を表 1 に示す。

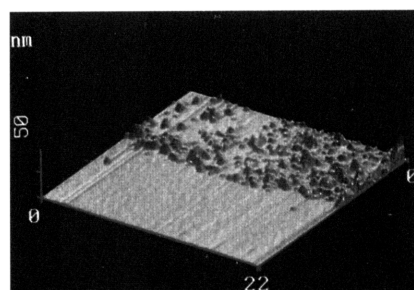


図 19

表1 サイクル回数と粒子の被覆率

回数	被覆率
1回	0.0104
3回	0.2353
6回	0.5797

表1に示したように、繰り返し回数を増やすに従い、堆積薄膜の基板表面被覆率が増加している事が分かる。以上より、レーザーアブレーション法による堆積と、水洗処理による大きなサイズのSi破片を取り除くプロセスとを繰り返すことにより、量子サイズに近い小さな発光性のSi微細構造物が堆積した連続薄膜を基板上の十分広い範囲にわたって得ることができるものと考えられる。

2.5 従来のレーザーアブレーション法で作製した堆積薄膜との膜構造の比較

通常のレーザーアブレーション法による薄膜作製においては、真空中あるいは不活性ガス中においてエネルギー密度の高い励起光を用いて堆積薄膜が作製される。一般的には、このようなアブレーションはターゲット表面における局所的かつ急速な溶解によりクラスタービームが形成され、対向基板上に堆積膜が形成されるものと考えられる。一方、本報告にあるレーザーアブレーション法では、大気中において低エネルギー密度の励起光を用いて堆積薄膜の形成が可能である。そこで、通常のアブレーション法を用いて単結晶Si基板をターゲットとして作製した堆積薄膜と陽極酸化処理を施したポーラスSi基板をターゲットとした堆積薄膜の構造比較をSEMおよびAFMを用いて行った。

2.5.1 SEM観察

まず、従来法により作製した単結晶Si基板をターゲットとする堆積薄膜のSEM写真を図20に示す。図20は、従来法を用いて作製した堆積薄膜は我々の用いてSEMの分解能では分離できないほど小さなクラスターが様に堆積した薄膜であることを示している。これに対して、ポーラスSi基板をターゲットとして今回作製した堆積薄膜は、図21にSEM像を示すように数十nmサイズの微細構造が堆積した薄膜であることが分かる。



図20



図21

2. 5. 2 A F M 観 察

従来法を用いて作製した単結晶 S i をターゲットとする堆積薄膜と新しいアブレーション法を用いて作製したポーラス S i をターゲットとする堆積薄膜の S E M による構造比較の結果、両者には明らかな相違が観察された。しかしながら、S E M ではその分解能上の制約から微細な部分のより微細な構造を観察することは難しい。そこで、次に、双方の薄膜について S E M よりも高空間分解能を有している A F M を用いて構造の観察を行った。図 2 0 において従来法により作製した薄膜の様に堆積している部分の A F M 像を図 2 2 に示す。図 2 2 より、単結晶 S i をターゲットとして用いた通常のレーザーアブレーション法による堆積薄膜はかなり高分解能にしても一様平坦な構造であることがわかる。これに対して、今回報告した新しいアブレーション法により堆積させた薄膜の場合の S E M 像である図 2 1 の領域をさらに拡大した A F M 像を図 2 3 に示す。図 2 3 より、ポーラス S i 堆積基板には約 5 0 n m のサイズの S i 微粒子状のものが堆積していることが分かる。

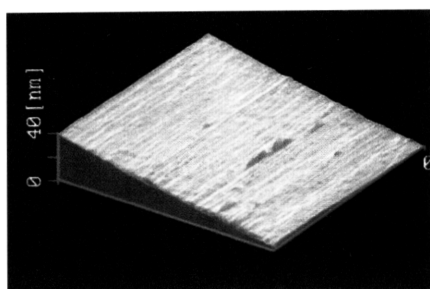


図 2 2

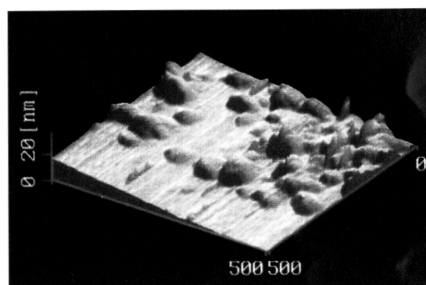


図 2 3

以上より、通常のアブレーション法により作製した堆積薄膜は平坦で均一な薄膜構造であるのに対し、今回作製した陽極酸化を行ったポーラス S i 基板をターゲットとして用いることにより作製した堆積薄膜は約 5 0 n m サイズの S i 微粒子状のものが堆積した膜構造を有していることが分かった。しかしながら、この堆積物がさらに n m サイズの S i 微粒子から構成されているのか、あるいは、量子スポンジであるのかについては、今回の A F M 観測においても区別できなかった。

3. 結 論

バンドギャップが約 1. 1 e V で間接遷移型半導体である単結晶 S i 基板を多孔質化することにより得られる高効率可視発光性のポーラス S i 基板をターゲットとして用いた場合、低エネルギー密度の励起光による従来にないレーザーアブレーション現象が起きることを見だし、さらにこの新しいレーザーアブレーション法を用いることによりターゲットであるポーラス S i 基板から粒径 5 0 n m 程度のターゲットと同じ発光特性を有する S i 微粒子状のものからなる堆積薄膜を得ることができることを示した

陽極化成直後のポーラスSi基板をターゲットとした低密度レーザー光照射によるアブレーションにより作製した堆積薄膜のPLスペクトル及びPLピーク強度の励起光照射時間に対する劣化特性について測定を行った結果、作製した堆積薄膜はターゲットとして用いたポーラスSi基板とは異なる発光特性を示すことが分かった。また、レーザー光照射によるポーラスSi基板のスペクトル変化および劣化特性の変化より、レーザーアブレーション時に生じるSi微粒子構造の最表面酸化がターゲットと異なる発光特性を示す原因であることが分かった。ポーラスSi堆積薄膜の発光スペクトルと発光効率の安定化を図るためにターゲットとなるポーラスSi基板の発光特性の安定化について検討した。制御性良く発光特性を安定化させる方法として陽極化成後の陽極酸化法を用いた結果、通電時に電位差の立ち上がる点(B点)まで陽極酸化を行うことにより発光が高効率で安定となり、アブレーションによる堆積薄膜の光学特性がターゲットと一致した発光を示すということが明らかになった。次に、このようにして作製した堆積薄膜の膜構造をSEMを用いて評価した結果、堆積薄膜は大きささまざまなSi破片が堆積したものであることがわかった。さらに、水洗処理を行うことにより μm サイズの大きなサイズの破片を取り除くことができ、数十nmサイズのSi微粒子の堆積が可能であることが分かった。また、レーザーアブレーション法による堆積と水洗処理を繰り返し行うことにより数十nmサイズのSi微粒子からなる堆積膜の基板表面の被覆率を増加させることができ、連続薄膜を作製することが可能であることも分かった。

従来のレーザーアブレーション法により作製した単結晶Siをターゲットとする堆積薄膜との膜構造の比較をSEM及びAFMを用いて行った結果、従来の方法を用いて作製した単結晶Si基板をターゲットとする堆積薄膜は平坦かつ均一に連続膜が堆積しているのに対して、ポーラスSi基板をターゲットとして用いた低密度励起の新しいレーザーアブレーション法により作製した堆積薄膜は量子サイズに近い粒径約50nmのSi微粒子状のものが堆積した薄膜であることが分かった。以上より、陽極酸化したポーラスSi基板微細構造をターゲットとして用いた低エネルギー密度の励起光によるレーザーアブレーション法により従来の高エネルギー密度レーザーアブレーション法による薄膜作製では得られなかった量子効果を有する数十nmサイズのSi微細構造よりなる可視発光性の新しい薄膜の形成の可能を示すことができた。

謝辞

本研究において、SEM観察を行うにあたって御指導、御討論頂いた本学機械工学科岡田庸敬教授、前川紀英技官、AFM観察を行うにあたって御指導、御討論頂いた本学材料工学科高島正之助教授、米沢晋助手に心から厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) A. G. Cullis and L. T. Canham; Nature, 353, 26(1991)
- 2) H. Takagi et. al.; Appl. Phys. Lett., 56, 2379(1990)
- 3) S. Sawada, N. Hamada and N. Ohkubo; Phys. Rev., B49, 5236(1994)
- 4) A. Hashimoto et. al.; J. Appl. Phys., 75, 5447(1994)
- 5) 越田信義; 固体物理, vol. 27, No. 2, 152(1992)
- 6) J. C. Vial et. al.; Phys. Rev., B45, 14171(1992)